

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 02 760 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 02 760.1
㉑ Anmeldetag: 27. 1. 97
㉒ Offenlegungstag: 30. 7. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 L 75/04
C 08 J 9/04
C 08 K 5/49
C 08 K 5/02
C 09 K 21/14
// C08K 3/04, C08L
83/04

DE 197 02 760 A 1

㉔ Anmelder:
Fa. Joachim Gluske, 42279 Wuppertal, DE

㉕ Vertreter:
Patentanwälte Dr. Sturies Eichler Füssel, 42289
Wuppertal

㉖ Erfinder:
Lutzner, Lothar, 51143 Köln, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	39 09 017 C1
DE	35 36 371 C1
DE	195 28 537 A1
DE	195 26 979 A1
DE	44 46 847 A1
DE	44 16 623 A1
DE	40 38 401 A1
DE	38 28 544 A1
DE	38 13 251 A1
DE	38 12 348 A1
DE	36 29 390 A1
DE	36 25 080 A1
DE	35 09 959 A1
GB	21 31 027 A
US	48 59 713
US	48 31 062

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉘ Brandhemmender Polyurethanschaum

㉙ Brandhemmender Polyurethanschaum, basierend auf
Polyolen und Isocyanaten, mit einem die Entflammbar-
keit erschwerenden Mittel.

Um einen brandhemmenden Polyurethanschaum mit
den eingangs genannten Merkmalen so zu verbessern,
daß die zu fordernde schwere Entflammbarkeit und ein
verbesserter Brandschutz mit optimalen Mitteln erreicht
werden und eine Anwendung mit unterschiedlichen Sys-
temen ermöglicht wird, wird der Schaum so ausgebildet,
daß er ein im Brandfall aufschäumendes Mittel zusätzlich
zu dem die Entflammbarkeit erschwerenden Mittel auf-
weist.

DE 197 02 760 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf einen brandhemmenden Polyurethanschaum, basierend auf Polyolen und Isocyanaten, mit einem die Entflammbarkeit erschwerenden Mittel.

Ein brandhemmendes Polyurethan mit den vorgenannten Merkmalen ist aus dem Deutschen Gebrauchsmuster 295 09 033 bekannt. Dieses bekannte Polyurethan weist ABC-Löschpulver auf, um eine Schwerentflammbarkeit gemäß der Brandklassifizierung B1 nach DIN 4102 zu erreichen. ABC-Löschpulver eignet sich zum Löschen von Bränden der Brandklassen A,B und C. Es ist ein Gemisch aus Natriumhydrogencarbonat, Alkaliphosphat und dergleichen. Es muß zum Beeinflussen der Entflammbarkeit von Polyurethan nicht optimal angesehen werden. Denn der mehr oder weniger feste Polyurethanschaum ist nicht zum Löschen von Bränden bestimmt, wie das ABC-Löschpulver, sondern soll schwer entflammbar sein.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen brandhemmenden Polyurethanschaum mit den eingangs genannten Merkmalen so zu verbessern, daß die zu fordernde schwere Entflammbarkeit und ein verbesserter Brandschutz mit optimalen Mitteln erreicht werden und eine Anwendung mit unterschiedlichen Systemen ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der Schaum ein im Brandfall aufschäumendes Mittel zusätzlich zu dem die Entflammbarkeit erschwerenden Mittel aufweist.

Im Brandfall wird das die Entflammbarkeit erschwerende Mittel des Polyurethanschaums dafür sorgen, daß letzterer den Vorschriften der Brandklassifizierung B1 nach DIN 4102 genügt. Bei einer Flammbeaufschlagung wird sich also der Polyurethanschaum nicht so schnell verzehren, wie wenn er das die Entflammbarkeit erschwerende Mittel nicht aufweist. Ein erheblicher Teil des Volumens des Polyurethanschaums wird jedoch durch die Flammbeaufschlagung verzehrt, so daß es infolgedessen zu einer Minderung des Brandschutzes kommen kann, obwohl der brandhemmende Polyurethanschaum den Anforderungen genügt. Die vorerwähnte Minderung des Brandschutzes kann aus der Konstruktion herrühren. Es können sich beispielsweise Fugenverhältnisse zwischen Fensterrahmen und Wandlaibung ergeben, die nur eine geringe Dicke der Polyurethanschaumschicht gestatten. Die Fugenverhältnisse können auch so sein, daß gewisse Fugenbereiche nicht komplett ausgeschäumt wurden. In all diesen Fällen ist zu befürchten, daß der effektive Brandschutz nicht ausreicht. Unter Einwirkung des im Brandfall aufschäumenden Mittels wird ein solcher Schutz jedoch erreicht. Je nach Konstruktion können die Schichtdicken des Schaums im Brandfall vergrößert werden, so daß sich die Schaumverzehrung verringert bzw. das brandbeaufschlagte Schaumvolumen vergrößert und der Verzehrungsvorgang verlangsamt wird. Ferner wird auch erreicht, daß die Fugendichtigkeit verbessert wird, weil das im Brandfall aufschäumende Mittel die Fugen schließt. Feuer- oder Rauchdurchtritt wird entsprechend erschwert oder verhindert. Die Wirkung des brandhemmenden Polyurethanschaums wird insgesamt verbessert.

Die Wirkung des im Brandfall aufschäumenden Mittels läßt sich auf alle brandhemmenden Polyurethanschaume anwenden. Eine besondere Verbesserung ergibt sich jedoch dadurch, daß der Schaum Blähgraphit und/oder Blähglimmer enthält. Blähgraphite bzw. -Graphitverbindungen und Blähglimmer enthalten Graphite bzw. Graphitverbindungen und Glimmer, die in Bezug auf den Polyurethanschaum brandhemmend sind. Sie lassen sich nicht bzw. nicht so leicht durch das Feuer verzehren, wie Polyurethanschaum. Es ist daher grundsätzlich möglich, beliebigen Polyurethan-

schaum mit Blähgraphit und/oder Blähglimmer zu vermischen und auf diese Weise einen brandhemmenden Polyurethanschaum herzustellen. Hierzu reicht es aus, wenn als Mischungsbestandteil ein Polyurethanschaum der Brandklassifizierung B2 eingesetzt wird, der also an sich nicht schwer entflammbar ist, weil er die vorerwähnten Mittel zur Erschwerung der Entflammbarkeit nicht aufweist. Auch in diesem Fall findet eine beispielsweise 10%ige Volumenvergrößerung statt, mit der die vorgeschriebene Volumenvergrößerung bzw. Fugenfüllung erfolgt. Vor allem ist jedoch von Bedeutung, daß das Graphit bzw. der Glimmer im Brandfall zusätzliche Wirkung entfalten. Der Verzehrsvorgang des Polyurethanschaums findet so statt, daß der Graphit bzw. der Glimmer über die infolge des Verzehrsvorgangs relativ zurückweichende Außenfläche des Schaums vorstehen. Sie bilden eine Art Igelstruktur, die den Zutritt der Flammen zu der Schaumoberfläche erschwert. Es tritt eine Verlangsamung des Verzehrsvorganges ein und damit eine Brandhemmung.

Als Blähmittel kommen chemische Verbindungen zum Einsatz, die unter dem Einfluß von Wärme Gase abspalten, z. B. Stickstoffgase oder Kohlendioxyd, welche sich ausdehnen und das von ihnen besetzte Volumen vergrößern.

Die Flammhemmung hängt von der Formulierung des Polyurethanschaums ab. Es ist vorteilhaft, den Polyurethanschaum so auszubilden, daß der Schaum das im Brandfall aufschäumende Mittel zu 10 bis 78 Gewichtsprozent enthält. Je nach spezifischem Gewicht des eingesetzten, im Brandfall aufschäumenden Mittels wird der Gewichtsanteil dieses Mittels am Schaum größer oder kleiner sein. Um die gewünschte Verbesserung der Brandhemmung zu erreichen, kommt es wegen der spezifischen Wirkung des Mittels entsprechend dem sogenannten Igeleffekt vor allem darauf an, daß hinreichendes Volumen zur Verfügung steht. Ein schwereres Mittel wird also mit einem Anteil größerer Gewichtsprozent vorhanden sein müssen.

Mit den vorgeschriebenen Mitteln ist es möglich, brandhemmenden Polyurethanschaum so auszubilden, daß er den Anforderungen an die Brandklassifizierung B1 nach DIN 4102 erreicht. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, die dafür einzusetzenden Mittel zu verringern oder mit anderen brandhemmenden Mitteln zu kombinieren. Beispielsweise kann die Ausbildung des brandhemmenden Polyurethanschaums so beschaffen sein, daß nur ein geringer Anteil von im Brandfall aufschäumendem Mittel erforderlich ist, weil die Fugenstruktur im Ausschäumbereich eher unkritisch ist. Der Polyurethanschaum kann daher so ausgebildet werden, daß er phosphat- und/oder halogenhaltig ist. Phosphate und Halogene bewirken eine Reduzierung der Brandempfindlichkeit.

Eine besonders vorteilhafte und wirksame Formulierung des brandhemmenden Polyurethanschaums ergibt sich dann, wenn der nicht aus im Brandfall aufschäumendes Mittel aufweisende Restbestandteil des Schaums zu

40 bis 65 Gewichtsprozent aus einem Isocyanat und zu 35 bis 55 Gewichtsprozent aus einer Polyolmischung hergestellt ist, die sich folgendermaßen zusammensetzt:

a) 10 bis 20 Gewichtsprozent Polyether- und/oder Polyesterpolyol,

b) 30 bis 50 Gewichtsprozent phosphat- und/oder halogenhaltiges Polyetherpolyol, letzteres

b1) mit einem Phosphatanteil von 10 bis 20 Gewichtsprozent, bedarfsweise ergänzt mit einem Halogenanteil von 15 bis 35 Gewichtsprozent, oder

b2) mit einem Halogenanteil von 30 bis 50 Gewichtsprozent, und

c) 35 bis 65 Gewichtsprozent phosphor- und/oder halogenhaltiger Weichmacher, letzter

c1) mit einem Phosphatanteil von 5 bis 25 Gewichtsprozent und/oder

c2) mit einem Halogenanteil von 25 bis 35 Gewichtsprozent.

Bei dieser Ausgestaltung des Polyurethanschaums ist von Bedeutung, daß auf die Grundbestandteile Einfluß genommen wird, aus denen der nicht aus im Brandfall aufschäumendes Mittel aufweisende Restbestandteil des Schaums hergestellt wird. Insbesondere wird Einfluß genommen auf die Zusammensetzung der Polyolmischung, deren Polyether- und Weichmacherbestandteile brandhemmend ausgerüstet werden, und zwar im Umfang der vorangegebenen Zusammensetzungen. Es werden also phosphat- und/oder halogenhaltige Polyole bzw. Weichmacher eingesetzt, um die Brandhemmung des Polyurethanschaums zu erreichen. Das nicht feuerhemmend modifizierte Polyether- und/oder Polyesterpolyol wird für die Stabilität der Mischung benötigt, während mit dem feuerhemmend modifizierten Polyetherpolyol das spezifische Brandverhalten beeinflußt wird.

In vorteilhafter Weise wird der Restbestandteil des Polyurethanschaums so ausgebildet, daß das Isocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat ist. Das vorgenannte Diisocyanat, insbesondere das Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, läßt sich in Polyadditionsverfahren mit einem Polyol besonders gut verschäumen, wobei das Vorhandensein von Feuchtigkeit zur Abspaltung von schaumbildend wirkendem Kohlendioxyd führt.

Die Polyolmischung zur Herstellung des Restbestandteils des Polyurethanschaums kann so ausgebildet werden, daß der Weichmacher Trialkylphosphat ist.

Zur Herstellung des Restbestandteils des Polyurethanschaums kann so vorgegangen werden, daß die Polyolmischung zu 0,5 bis 5 Gewichtsprozent einen Katalysator aufweist. Mit Hilfe des Katalysators wird die Herstellung des Schaums verbessert. Der Katalysator wird den Reaktionsbestandteilen angepaßt und kann ein Amine- oder ein Metallkatalysator sein.

Es ist möglich, den Restbestandteil des brandhemmenden Polyurethanschaums dadurch herzustellen, daß den Reaktionspartnern für die Polyaddition schaumbildende Bestandteile zugegeben werden, so daß also beispielsweise CO₂ abgespalten wird. Um von dieser Art der Schaumbildung unabhängig zu sein, kann es jedoch vorteilhaft sein, den Restbestandteil des Polyurethanschaums so auszubilden, daß er mit 10 bis 25 Gewichtsprozent Treibmittel hergestellt ist, wobei der Isocyanatanteil 35 bis 50 Gewichtsprozent und der Anteil der Polyolmischung 30 bis 45 Gewichtsprozent beträgt. Durch den Einsatz des Treibmittels im Umfang der angegebenen Gewichtsprozent verändern sich die prozentualen Gewichtsanteile des Isocyanats und der Polyolmischung, die ohne Vorhandensein eines Treibmittels eingesetzt würden, wie angegeben.

Der Polyurethanschaum kann so ausgebildet werden, daß er vor seiner Anwendung in einer Aerosoldose gelagert ist. Hier handelt es sich um einen stabilen, das heißt lagerfähigen 1-Komponentenschaum, der bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunkts und bis zu Raumtemperaturen mehrere Monate lagerfähig ist.

Das Treibmittel wird entsprechend den Anforderungen an das Aufschäumen ausgewählt. Von bewährten Eigenschaften wird Gebrauch gemacht, wenn als Treibmittel ein Fluorkohlenwasserstoff und/oder komprimierte Luft und/oder ein gering entzündliches Alkan-Gasgemisch vorhanden ist. Die vorgenannten Treibmittel sind die vorteilhaftesten. Fluorkohlenwasserstoff hat nicht die Ozonschädlichkeit, wie bei-

spielsweise Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Komprimierte Luft ist vollkommen umweltfreundlich und preiswert. Gering entzündliche Alkan-Gasgemische können aus industriell verfügbaren Gasen hergestellt werden.

Eine Schaumstabilisierung ist in vielen Anwendungsfällen wünschenswert und notwendig. Sie unterstützt die Brandbeständigkeit bzw. Formbeständigkeit des Polyurethanschaums, auch für den Brandfall. Es ist daher besonders vorteilhaft, wenn ein Polysiloxan-Schaumstabilisator vorhanden ist.

Der brandhemmende Polyurethanschaum zeigt ein schwer entflammbares Brandverhalten gemäß DIN 4102 B1. Infolgedessen kann ein bedeutend besserer Brandschutz erreicht werden, als wenn Standardpolyurethanschaum eingesetzt wird. Spezielle Anwendungen für den schwer entflammbaren Polyurethanschaum sind insbesondere im Baubereich zu finden. Genannt werden beispielsweise

- die Auskleidung zwischen Rahmen und Mauerwerk bei Brandschutzverglasungen;
- die Hinterfüllung von Zargen zwischen Mauerwerk und Holzzarge bei Brandschutztüren;
- die Hinterfüllung zwischen Mauerwerk und Stahlzargen bei Brandschutztüren mit sowohl herkömmlichen, als auch thermisch getrennten Stahlzargen;
- die Füllung von Brandschutzfugen unterschiedlicher Breite und Länge in Wänden unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Materialien des Mauerwerks, wie diverse Betonsorten, leichte Trennwände etc.;
- die Erstellung von Kabelschotts;
- das Ausfüllen von Mauerdurchbrüchen generell und Mauerdurchbrüchen, durch die verlegte Leitungen führen;
- das generelle Ausschäumen von Öffnungen, Hohlräumen und Spalten, die brandhemmend ausgerüstet werden sollen.

Um die beispielsweise genannten Anwendungen durchführen zu können, wird der Schaum unterschiedlich ausgerüstet, nämlich beispielsweise durch Einstellung der Viskosität der Mischung oder durch die Anwendung unterschiedlich wirkender Treibmittel oder Treibmechanismen. Der Polyurethanschaum kann in folgenden Systemen angewendet werden:

- 1-Komponentensystem, z. B.:
- 1-Komponentensystem, feuchtaushärtend, in Aerosolverpackung, unter Einsatz eines Treibgases, Applizierung mittels einer Dosierpistole oder direkt aus der Verpackung mittels eines Schlauchs.
- 1 1/2-Komponentensystem, also wie vor, wobei ein Härter zusätzlich eingesetzt wird. Als Härter wird beispielsweise ein kurzkettiges Polyol, wie Diol, angewendet.
- 2-Komponentensystem, z. B. aus Aerosolverpackungen oder mit Kunststoffbehältern.

Ein Beispiel für eine Zusammensetzung von Komponenten zur Herstellung eines brandhemmenden Polyurethanschaums wird wie folgt angegeben:

- 10 bis 78 Gewichtsprozent Blägraphit und/oder Blähglimmer
- 22 bis 80 Gewichtsprozent Restbestandteil, dieser bestehend aus:
- 35 bis 50 Gewichtsprozent Isocyanat (Diphenylmethandiisocyanat)
- 30 bis 45 Gewichtsprozent Polyolmischung:

- a) 10 bis 20 Gewichtsprozent Polyether- und/oder Polyesterpolyol,
- b) 30 bis 50 Gewichtsprozent phosphat- und/oder halogenhaltiges Polyetherpolyol, letzteres
 - b1) mit einem Phosphatanteil von 10 bis 20 Gewichtsprozent, oder
 - b2) mit einem Halogenanteil von 30 bis 50 Gewichtsprozent, und
- c) 35 bis 65 Gewichtsprozent phosphat- und/oder halogenhaltiges Trialkylphosphat, letzteres
 - c1) mit einem Phosphatanteil von 5 bis 25 Gewichtsprozent und/oder
 - c2) mit einem Halogenanteil von 25 bis 35 Gewichtsprozent.
- d) 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Polysiloxan-Schaumstabilisator.
- e) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent Aminekatalysator.

10 bis 25 Gewichtsprozent Treibmittel, nämlich Fluorkohlenwasserstoff, insbesondere 1,1,1,2-Tetrafluorethan. 20

Der vorstehend beispielsweise beschriebene Polyurethanschaum befindet sich als Prepolymer in einer Aerosoldose, die mit einer Dosierpistole zu bedienen ist, oder aus der das Prepolymer mittels Schlauch direkt angewendet wird. Blägraphit und/oder Blähglimmer sind derart fein verteilt im Schaum, daß die vorerwähnten Anwendungen behinderungsfrei möglich sind. Blähglimmer ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Vermiculit erhältlich. Plättchenförmige Struktur von Blähglimmer muß vor dem Zumschen pulverisiert werden. 30

Patentansprüche

1. Brandhemmender Polyurethanschaum, basierend auf Polyolen und Isocyanaten, mit einem die Entflammbarkeit erschwerenden Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schaum ein im Brandfall aufschäumendes Mittel zusätzlich zu dem die Entflammbarkeit erschwerenden Mittel aufweist. 35
2. Brandhemmender Polyurethanschaum, basierend auf Polyolen und Isocyanaten, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaum Blägraphit und/oder Blähglimmer enthält. 40
3. Polyurethanschaum nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaum das im Brandfall aufschäumende Mittel zu 10 bis 78 Gewichtsprozent enthält. 45
4. Polyurethanschaum nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er phosphat- und/oder halogenhaltig ist. 50
5. Polyurethanschaum nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht aus im Brandfall aufschäumendes Mittel aufweisende Restbestandteil des Schaums zu 40 bis 65 Gewichtsprozent aus einem Isocyanat und zu 35 bis 55 Gewichtsprozent aus einer Polyolmischung hergestellt ist, die sich folgendermaßen zusammensetzt: 55
 - a) 10 bis 20 Gewichtsprozent Polyether- und/oder Polyesterpolyol,
 - b) 30 bis 50 Gewichtsprozent phosphat- und/oder halogenhaltiges Polyetherpolyol, letzteres
 - b1) mit einem Phosphatanteil von 10 bis 20 Gewichtsprozent, bedarfsweise ergänzt mit einem Halogenanteil von 15 bis 35 Gewichtsprozent, oder
 - b2) mit einem Halogenanteil von 30 bis 50 Gewichtsprozent, und
 - c) 35 bis 65 Gewichtsprozent phosphat- und/oder

halogenhaltiger Weichmacher, letzterer

- c1) mit einem Phosphatanteil von 5 bis 25 Gewichtsprozent und/oder
 - c2) mit einem Halogenanteil von 25 bis 35 Gewichtsprozent.
6. Polyurethanschaum nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat ist.
 7. Polyurethanschaum nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher Trialkylphosphat ist.
 8. Polyurethanschaum nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung zu 0,5 bis 5 Gewichtsprozent einen Katalysator aufweist.
 9. Polyurethanschaum nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er mit 10 bis 25 Gewichtsprozent Treibmittel hergestellt ist, wobei der Isocyanatanteil 35 bis 50 Gewichtsprozent und der Anteil der Polyolmischung 30 bis 45 Gewichtsprozent beträgt.
 10. Polyurethanschaum nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er vor seiner Anwendung in einer Aerosoldose gelagert ist.
 11. Polyurethanschaum nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Fluorkohlenwasserstoff und/oder komprimierte Luft und/oder ein gering entzündliches Alkan-Gasgemisch vorhanden ist.
 12. Polyurethanschaum nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polysiloxan-Schaumstabilisator vorhanden ist.